

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process for growing III-V compound semiconductor films on sapphire using a buffer layer

Patent Number: ☐ US4855249
Publication date: 1989-08-08
Inventor(s): AKASAKI ISAMU (JP); SAWAKI NOBUHIKO (JP)
Applicant(s): UNIV NAGOYA (JP)
Requested Patent: ☐ JP62119196
Application Number: US19880272081 19880316
Priority Number(s): JP19850256806 19851118
IPC Classification: H01L21/20; H01L21/205
EC Classification: H01L21/20B4, H01L21/205C3, H01L33/00D5, H01L33/00G3B2
Equivalents: JP1708203C, JP4015200B

Abstract

In organometallic vapor phase hetero-epitaxial processes for growing Al_xGa_{1-x}N films on a sapphire substrate, the substrate is subjected to a preheat treatment of brief duration, such as less than 2 minutes, at relatively low temperatures in an atmosphere comprising Al-containing organometallic compound, NH₃ and H₂ I gases, prior to the hetero epitaxial growth of Al_xGa_{1-x}N films. Thus, single crystalline Al_xGa_{1-x}N layers of high uniformity and high quality having smooth, flat surfaces are provided. Multi-layers grown according to the process of the invention are free from cracks and have preferable UV or blue light emission properties.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-119196

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月30日

C 30 B 25/02

8518-4G

29/40

8518-4G

// H 01 L 21/205

7739-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体の成長方法

⑯ 特 願 昭60-256806

⑰ 出 願 昭60(1985)11月18日

⑱ 発 明 者 赤 崎 勇 名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845番地256号 名

大平針宿舍A-112

⑲ 発 明 者 澤 木 宣 彦

名古屋市千種区北千種1丁目6番33号

⑳ 出 願 人 名古屋大学長

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 書

1. 発明の名称 化合物半導体の成長方法

2. 特許請求の範囲

1. 有機金属化合物とアンモニアガス(NH₃)

を水素ガス(H₂)またはH₂ガスを含む還元ガス(N₂)中で反応させてサファイア基板上にA₂G_{2-2x}N_x(x=0を含む)を少なくとも一層成長させる方法において、A₂を含む有機金属化合物、NH₃及びH₂が少なくとも存在する雰囲気中で、通常該サファイア基板をA₂Nの単結晶が成長する温度より低い温度で熱処理し、その後該熱処理したサファイア基板上にA₂G_{2-2x}N_x単結晶を高温度で成長させることを特徴とする化合物半導体の成長方法。

2. 該サファイア基板を熱処理する温度が800~1100℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 該サファイア基板の上にA₂G_{2-2x}N_x単結晶を成長させる温度が950~1150℃である特

許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 成長させる単結晶A₂G_{2-2x}N_xのxが0≤x≤0.3である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 該サファイア基板の熱処理する時間が2分未満である特許請求の範囲第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はサファイア基板の上にA₂G_{2-2x}N_xを成長させる化合物半導体の成長方法に関するものであり、特に有機金属化合物気相成長法による化合物半導体の成長方法の改良に関するものである。(従来の技術とその問題点)

従来の方法では、GaNはGa-HCl-NH₃-N₂系ハイドライド系成長法によりサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長させている。GaNの発光ダイオードは第7図に示すようにMIS型の構造をとる。つまり、サファイア基板1上にn形Ga₂N₂とZnを多量にドーブ

した高抵抗 $\text{Ga}_x\text{N}_{1-x}$ ($i-\text{Ga}_x\text{N}$)を成長させ、これに電極5、6を形成したのである。この際、 $i-\text{Ga}_x\text{N}$ 層3は $1\mu\text{m}$ 以下で、発光ダイオードの発光及び動作電圧を決定するための膜厚を精度よくコントロールする必要がある。しかし、前記ハイドライド気相成長法により、品質の結晶が得られる条件としては成長速度が $30\sim 60\mu\text{m}/\text{h}$ がよく、このため層3を $1\mu\text{m}$ 以下で精度よくコントロールすることができず、ダイオードの動作電圧のばらつきが大きい。さらに通常品質の Ga_xN を得るにはサファイア基板の上に $30\mu\text{m}$ 以上の膜厚に成長することが必要であった。即ち第7図の $n-\text{Ga}_x\text{N}$ でも $30\mu\text{m}$ 以上は必要であった。しかし、 Ga_xN をサファイア基板にある程度の膜厚以上成長させると第7図に示すように、 Ga_xN とサファイアの格子定数の差、及び熱膨張係数の差によりクラック12が Ga_xN とサファイアに入り、ウェハーの割れ及び特に電極直下のクラックはリーク電流の原因にもなり、発光ダイオード製作の歩留りの低下を招くという問題があった。

みられ、反射電子線回折パターン(RHEEDパターン)をとると単結晶であるが表面に細かい凹凸があることを示すスポットパターンとなる。一方、ハイドライド気相成長法の Ga_xN では、スムーズな表面を示すストリークラインパターンとなる問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、これらの問題点を解決し、均一で表面が平坦でかつ高品質で、かつ、意外地又は青色の発光特性の強い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 単結晶多層成長膜の量産可能な成長方法を提供すべく鋭意研究の結果、有機金属化合物気相成長法によりサファイア基板上に成長する $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 結晶の品質を向上させるには、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ とサファイア格子定数のミスマッチを何らかのバッファ層を介して緩和させるかサファイア表面の改質が必要であるとの見地に基つき各種の成長または熱処理実験を重ねた結果、本発明を達成するに至った。

本発明は有機金属化合物と NH_3 とを H_2 または H_2 を含む N_2 雰囲気中で反応させ、サファイ

アで、成長速度を速くして $i-\text{Ga}_x\text{N}$ の層厚の精密制御と $10\mu\text{m}$ 以下の薄い Ga_xN の成長を目標として、有機金属化合物、例えばトリメチルガリウム(TMG)・ NH_3 ・ H_2 系で有機金属化合物気相成長法が研究されている。この方法は、第2図に示すような成長装置を使用している。即ち、石英反応管7中に高周波加熱用グラファイトサヒーター9上にサファイア基板10を置き、高周波コイル8によりサファイア基板を加熱し、原料導入管11より TMG 、 NH_3 及び H_2 を基板10に吹き付けて基板10上に Ga_xN を成長させている。この手順としてはまず H_2 を流して基板10を 1100°C に加熱して清浄化後、基板温度を 970°C まで下げて、 TMG 及び NH_3 を流して Ga_xN を成長させている。

その結果、成長速度は $1\sim 3\mu\text{m}/\text{h}$ と速くなり、 $1\sim 4\mu\text{m}$ の均一な薄膜を成長できるようになった。これはハイドライド気相成長法では得られなかった利点である。しかし、薄膜の表面は第8図に示すように凹凸があり六角形のグレイン

ア基板上に単結晶の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0$ を含む)を少なくとも一層成長させる方法において、 Al_x を含む有機金属化合物、例えばトリメチルアルミニウム(TMA)、 NH_3 及び H_2 が少なくとも存在する雰囲気中で短時間サファイア基板を Al_xN の単結晶が成長する温度より低い温度で熱処理し、その後該熱処理したサファイア基板上に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 単結晶を高温、例えば $950\sim 1150^\circ\text{C}$ で成長させることを特徴とする化合物半導体の成長方法に関するものである。

以下 Ga_xN ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の $x=0$ の場合)の成長を例にして本発明を説明する。

第2図に示すような成長装置により Ga_xN をサファイア基板上に成長するにあたり次の第1表(b)に示す成長条件で該基板の上に Ga_xN を成長したもの(以後“通常成長”のものと称す)と第1表(a)に示す熱処理条件で基板をあらかじめ熱処理しその後その上に第1表(b)に示す成長条件で Ga_xN を成長したもの(以後“熱処理成長”のものと称す)の特性を評価した。

第1表

(a) 熱処理条件	温度: 900~1000℃ 時間: 1分 トリメチルアルミニウム の供給量: 7×10^{-4} モル/分 NH_3 の供給量: 2 μ /分 H_2 の供給量: 3 μ /分
(b) GaN の 成長条件	温度: 970~1030℃ 成長時間: 30分 トリメチルガリウム の供給量: 1.7×10^{-4} モル/分 NH_3 の供給量: 1.5 μ /分 H_2 の供給量: 2.5 μ /分

まず、結晶性の評価としてX線のロッピングカーブを測定した。その結果、第5図に示すように GaN の(0006)の回折で“熱処理成長”のもののピークの半値幅は2.7分である。一方品質とされているハイドライド気相成長法による GaN の

この理由については、サファイア基板にアモルファス状の AlN が成長しているのではないかと推定される。第1表(a)の条件で温度を1200℃と高温にして長時間熱処理するとサファイア上には AlN 単結晶が成長する。しかし、900℃の熱処理ではリード(RHEED)パターンからはアモルファス状態の Al と N の化合物がサファイア表面についているものと推定される。

ところでかかる膜の状態を質的に十分把握していないため、ここでは、熱処理という表現を用いた。この熱処理の時間があまり長くなると成長膜は多結晶となるので、熱処理時間は少なくとも2分未満である必要があった。さらに熱処理温度も、800℃で行なうと、 Zn をドーピングしても高抵抗化しない正常な成長していない穴であるビットの多い膜となりデバイス化には適さず、また1100℃で行なうと六角型の集合体となって平坦性のよい膜は得られないので800~1100℃、好ましくは900~1000℃が適していた。

以上、本発明による“熱処理成長”のものは高

それは10分以上あり、いかなる従来方法より明らかに品質の膜が得られることが明らかである。

次に第3図に示すように表面をフォロジであるが、“熱処理成長”した GaN の表面は走査電子顕微鏡写真で示されるように非常に平坦で均一な成長をしており第8図の“通常成長”した GaN の表面に比して格段に優れている。

さらに露光レーザー励起による17Kでのフォトルミネッセンス測定を行ないバンド端近傍の発光について比較したところ“熱処理成長”した GaN は“通常成長”した GaN に比べ半値幅が狭く発光ピークも短波長側にある。このことは“熱処理成長”した GaN 、即ち本発明による GaN の方が光学的特性からみても従来方法によるものより純度、あるいは結晶品質がよいことを示している。

以上のようにサファイア基板を第1表(a)の条件で熱処理を施した後、第1表(b)の条件で GaN を成長させると“通常成長”した GaN に比して、格段に品質のよい GaN 膜が成長する。

品質の GaN であることが判明した。

GaN の成長を例に説明したが本発明の熱処理を行なえば $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x=0$ を含む)の成長にも応用でき、特に x が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲では GaN と同様の効果がある。

本発明を次の実施例により説明する。

(実施例)

実施例1

第2図に示す有機金属化合物気相成長装置(石英反応管直径60mm)のグラファイトセクタ9上に有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面のサファイア単結晶基板10を置き、まず H_2 を0.3 μ /分で流しながら1100℃に上げ10分間基板を雰囲気エッチングし、次に温度を950℃まで下げて H_2 を3 μ /分、 NH_3 を2 μ /分、トリメチルアルミニウム(TMA)を 7×10^{-4} モル/分で供給して、1分間熱処理する。1分後TMAの供給を停止して H_2 を2.5 μ /分、 NH_3 を1.5 μ /分、トリメチルガリウム(TMg)を 1.7×10^{-4} モル/分で供給しながら970℃で30分

面 GaN を成長する。この成長により第3図のように平坦な表面を得る。第5図に示すようにX線ロックアップカーブの半高幅の狭い結晶品質のすぐれた GaN が成長した。

なお、 Ga の原料としてトリエチルガリウム (TEG) を用いることもできる。この場合、TEG を 20°C に保温し、 56.5 ml/分 の H_2 でパブリックして供給すれば、同様の結果が得られる。また TEG を使えばさらに結晶質の高純度化も期待できる。

実施例2

実施例1で述べた条件で洗浄された (0001) 面を持つサファイア単結晶基板10を第2図のセセプタ9上に置き、まず H_2 を 0.32 l/分 で流しながら 1100°C まで上げ、サファイア基板10を雰囲気エッチングし、温度を 950°C まで下げ、次に H_2 を 3.2 l/分 、 NH_3 を 2.2 l/分 と、TMA を $7 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ で供給しながら1分間熱処理する。1分後TMAの供給を停止して、 H_2 を 2.52 l/分 、 NH_3 を 1.52 l/分 、TMG を $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ で供給しながら970°Cで30分成長後、

TMGに付加してジエチル亜鉛 (DEZ) を $5 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ で供給して5分間成長すると第1図に示すようにサファイア基板1上に $n-GaN$ 2とZnドープ $i-GaN$ 3が形成される。第7図に示したものと異なり、クラックがない。これに5、6の電極を形成し、5を正、6を負として電流を流すと、3と2層内で5の直下の4の近傍で第4図に示すようなスペクトルの青色の発光が得られた。

実施例3

実施例1で述べた条件で洗浄された (0001) 面をもつサファイア単結晶基板10を第2図のセセプタ9上に置き、まず H_2 を 0.32 l/分 で流しながら 1100°C まで温度を上げ、サファイア基板を雰囲気エッチングし、温度を 950°C まで下げ、次に H_2 を 3.2 l/分 、 NH_3 を 2.2 l/分 、TMA を $7.2 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ 、TMG を $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/分}$ で供給しながら 1105°C で15分間 Ax 、 $Ga_{1-x}N$ を成長する。この場合 $x = 0.3$ 、即ち $Ax = Ga$

xN の、構造を持たない表面の平坦な膜が得られる。

また $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲内では同様にして表面の平坦な膜が得られることが認められた。

(発明の効果)

本発明はサファイア基板上に、 $GaAs$ などで製造性が示されている有機金属化合物気相成長法により、均一で高質の Ax 、 $Ga_{1-x}N$ 単結晶を成長させることができる。

従って、現在高品質化や高純度化が進んでいる青色発光ダイオード、レーザーダイオード等の生産に本発明を利用することができ工業上大なる利益がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明により製作した青色ダイオードの断面模式図、

第2図は本発明において使用する有機金属化合物気相成長装置の模式図、

第3図は本発明により熱処理成長した GaN 表面の操作電子顕微鏡による結晶の構造写真、

第4図は本発明により製作した一例の発光ダイオードの発光スペクトル線図、

第5図は本発明の方法で成長した GaN 層と従来方法で成長した GaN 層のX線ロックアップカーブ (0004) の比較図、

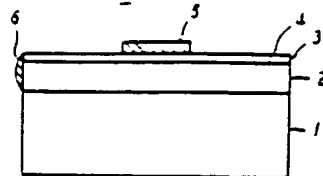
第6図は本発明及び従来方法により成長した GaN 層のフォトルミネッセンススペクトル線図、

第7図は、従来方法により製作した GaN 青色発光ダイオードの断面模式図、

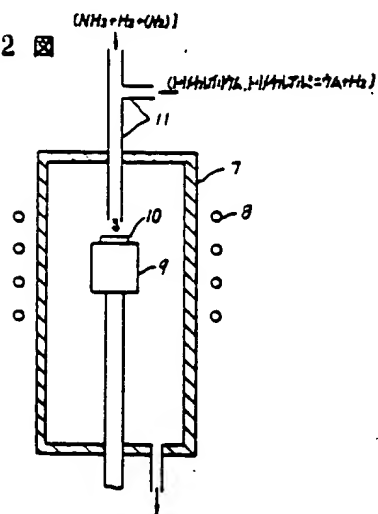
第8図は従来方法により製作した GaN 層の表面の結晶構造写真である。

- | | |
|---------------|------------|
| 1—サファイア基板 | 2— $n-GaN$ |
| 3— $i-GaN$ | 5、6—電極 |
| 7—石英反応管 | 8—高周波コイル |
| 9—グラファイトセセプター | |
| 10—サファイア基板 | 11—原料導入管 |
| 12—クラック | |

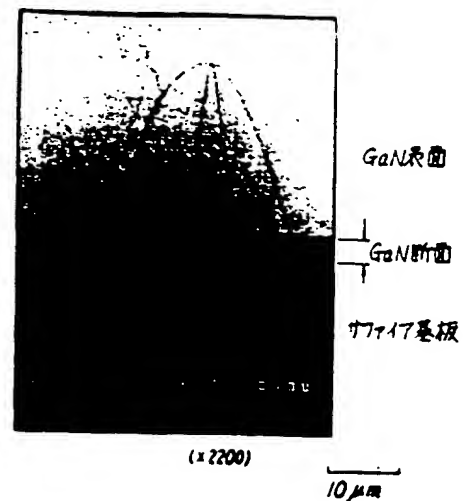
第1図



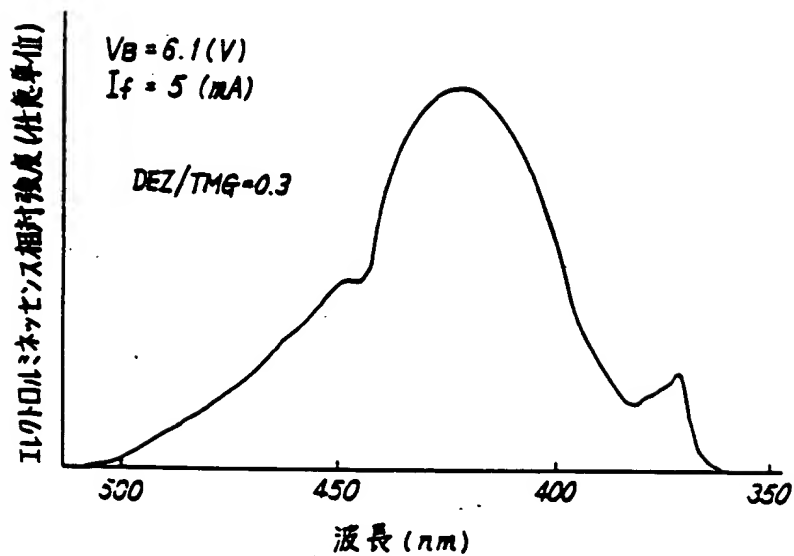
第2図



第3図

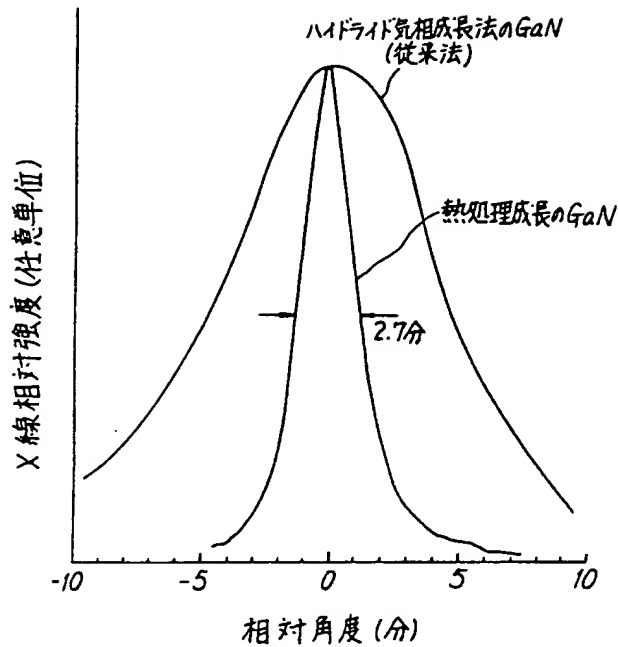


第4図

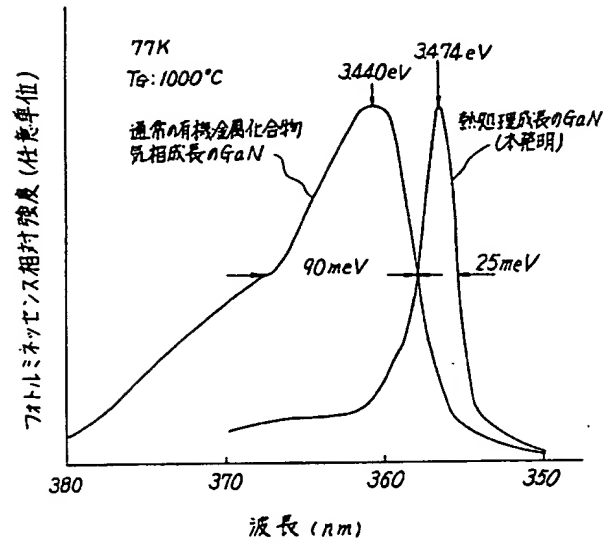


R007488

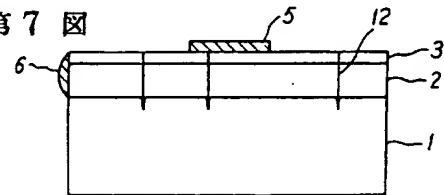
第5図



第6図



第7図



手続補正書

昭和61年12月8日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第 256806 号

2. 発明の名称

化合物半導体の成長方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名古屋大学 長

4. 代理人

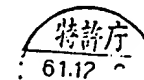
住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(581)2241 番(代表)

氏名 (5925)弁理士 杉村 曉 秀
(外1名)

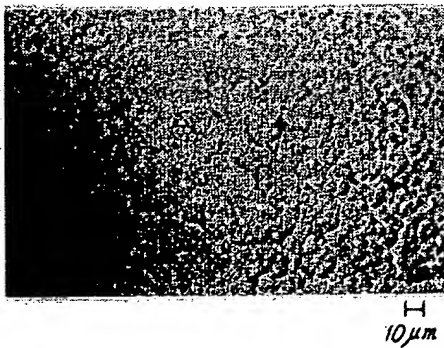


5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 (別紙の通り)



第8図



1. 明細書第9頁第3行中の「条件で」と「温度を」の間に「(温度以外の他の条件は同じで)」を挿入する。
2. 同第12頁第16行中の「下げ、」の後に次を挿入する。
「実施例1と同様に H_2 を3 $\frac{1}{2}$ 分、 NH_3 を2 $\frac{1}{2}$ 分、トリメチルアルミニウム(TMA)を 7×10^{-4} モル/分で供給して1分間熱処理する。」
3. 同第12頁第18行を下記の如く訂正する。
「 7×10^{-4} モル/分、TMAを 1.7×10^{-4} モル/分」
4. 同第13頁第1行中の「構造を持たない」を削除する。

代理人弁理士 杉 村 晴 秀

外1名

